



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 37 18 920.4  
22 Anmeldetag: 5. 6. 87  
43 Offenlegungstag: 10. 12. 87

30 Unionspriorität: 32 33 31  
06.06.86 GB 13798/86

71 Anmelder:  
Lilliwyte S.A., Luxemburg/Luxembourg, LU

74 Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:  
Coetzer, Johan, Pretoria, ZA; Wedlake, Roger John,  
Johannesburg, ZA

54 Verfahren zur Herstellung einer Alkalimetall-metallhalogenidverbindung sowie von Alkalimetall

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer (Alkalimetall)(metall)halogenid-Verbindung und von Alkalimetall, wobei die Verbindung der Formel  $MDHal_{x+1}$  entspricht, worin D ein Metall, M ein Alkalimetall, Hal ein Halogenid und x die Wertigkeit des Metalles D bedeuten. Zur Durchführung des Verfahrens werden eine schmelzflüssige  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung, ein Metall (D) und ein Alkalimetall-halogenid der Formel  $MHal$ , worin M und Hal in  $MHal$  die oben angegebene Bedeutung haben und das gleiche Alkalimetall bzw. Halogenid wie in  $MDHal_{x+1}$  sind, aufeinander einwirken gelassen werden und die  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung wird von einem schmelzflüssigen Alkalimetall, welches dasselbe Alkalimetall wie in  $MDHal_{x+1}$  und  $MHal$  ist, mit Hilfe eines Separators (14) getrennt, der sich sowohl mit dem schmelzflüssigen  $MDHal_{x+1}$  als auch dem schmelzflüssigen Alkalimetall in Kontakt befindet und einen festen Leiter von Ionen dieses Alkalimetalls oder ein Mikromolekularsieb, das dieses Alkalimetall darin absorbiert enthält, aufweist. Ein ausreichendes elektrisches Potential wird über die elektrolytische Zelle  $D/MHal/MDHal_{x+1}/\text{Separator}/\text{Alkalimetall}$  angelegt zur Bewirkung der Reaktionen  $xMHal + D \leftarrow xM + DHal_x$  (1) und  $MHal + DHal_x \leftarrow MDHal_{x+1}$  (2). Das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall wandert durch den Separator und in das schmelzflüssige Alkalimetall und das elektrische Potential ist ein in solcher Weise eingerichtetes Gleichstrompotential, daß...

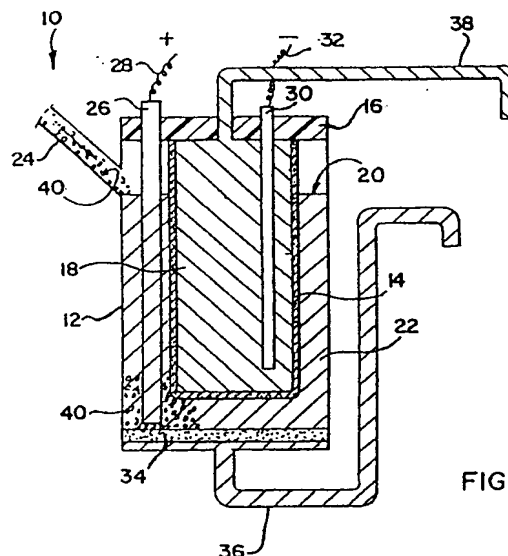


FIG 1

DE 37 18 920 A1

DE 37 18 920 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer (Alkalimetall) (metall)halogenid-Verbindung der Formel  $MDHal_{x+1}$  und von Alkalimetall, wobei bedeuten 5  
 D ein Metall  
 M ein Alkalimetall  
 Hal ein Halogenid und  
 x die Wertigkeit des Metalles D,  
 dadurch gekennzeichnet, daß man

- eine schmelzflüssige  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung der oben angegebenen Definition, ein Metall (D) und ein Alkalimetallhalogenid der Formel  $MHal$ , worin M und Hal in  $MHal$  die 15  
 oben angegebene Bedeutung haben und das gleiche Alkalimetall bzw. Halogenid wie in  $MDHal_{x+1}$  sind, aufeinander einwirken läßt,
- die  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung von einem schmelzflüssigen Alkalimetall, welches dasselbe Alkalimetall wie in  $MDHal_{x+1}$  und  $MHal$  ist, mit Hilfe eines Separators trennt, der sich sowohl mit dem schmelzflüssigen  $MDHal_{x+1}$  als auch dem schmelzflüssigen Alkalimetall im Kontakt befindet und einen festen Leiter von 25  
 Ionen dieses Alkalimetalls oder ein Mikromolekularsieb, das dieses Alkalimetall darin absorbiert enthält, aufweist, und
- ein ausreichendes elektrisches Potential über die elektrolytische Zelle  $D/MHal/MDHal_{x+1}/\text{Separator}/\text{Alkalimetall}$  anlegt zur Bewirkung des Ablaufs der folgenden Reaktionen: 30



wobei das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall durch den Separator und in das schmelzflüssige Alkalimetall wandert und das elektrische Potential ein in solcher Weise eingerichtetes Gleichstrompotential ist, daß Elektronen über einen externen Stromkreis in das schmelzflüssige Alkalimetall eingeleitet werden. 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall D aus Aluminium (wobei x 3 bedeutet) oder Zink (wobei x 2 bedeutet) besteht und der Separator ein fester Leiter von Alkalimetallionen ist, so daß das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall durch den Separator in Ionenform wandert und in die Metallform entladen wird, wenn es aus dem Separator in das schmelzflüssige Alkalimetall gelangt. 55

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine kontinuierliche Verfahrensdurchführung erfolgt unter Verwendung von Aluminium als Metall D, wobei  $MHal$  kontinuierlich in stöchiometrischen Mengen zu dem  $MAIHal_4$  auf einer Seite des Separators zugegeben,  $MAIHal_4$ , sowie es gebildet wird, von dieser Seite des Separators kontinuierlich abgezogen, und Alkalimetall, sowie es gebildet wird, von der anderen Seite des Separators kontinuierlich abgezogen werden. 65

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionen bei einer Temperatur

durchgeführt werden, bei der sowohl das  $MAIHal_4$  als auch das Alkalimetall schmelzflüssig sind, bei der jedoch das Alkalimetallhalogenid und Aluminium in fester Form vorliegen, wobei das Alkalimetallhalogenid in fein verteilter Teilchenform vorliegt und das Aluminium eine gleichförmige Masse bildet und als ein Endpol für den externen Stromkreis wirkt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Natriumaluminiumchlorid der Formel  $NaAlCl_4$ , das Alkalimetallhalogenid Natriumchlorid, das Alkalimetall Natrium, und der Separator Beta-Aluminiumoxid sind, wobei die Zelle bei einer Temperatur von mindestens  $165^\circ C$  arbeitet und das angelegte elektrische Potential mindestens 1,8 Volt beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionen (1) und (2) in physikalisch voneinander getrennten Zonen durchgeführt werden und das in Form einer Lösung im  $MAIHal_4$  vorliegende  $AlHal_3$  aus einer ersten Zone, wo es gebildet wird, zu einer das  $MHal$  enthaltenden zweiten Zone, wo es mit dem  $MHal$  gemäß Reaktion (2) unter Bildung des  $MAIHal_4$  reagiert, zyklisiert wird und das  $MAIHal_4$  zurück in die erste Zone rezyklisiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlicher Verfahrensdurchführung das Metall D Zink ist und  $MHal$  kontinuierlich in stöchiometrischen Mengen zu dem  $MZnHal_3$  auf einer Seite des Separators zugegeben wird,  $MZnHal_3$ , sowie es erzeugt wird, von dieser Seite des Separators kontinuierlich abgezogen wird und Alkalimetall, sowie es erzeugt wird, von der anderen Seite des Separators kontinuierlich abgezogen wird.

8. (Alkalimetall)(metall)halogenid-Verbindung und Alkalimetall, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer (Alkalimetall)(metall)halogenid-Verbindung der Formel  $MDHal_{x+1}$  und von Alkalimetall, wobei bedeuten

D ein Metall  
 M ein Alkalimetall  
 Hal ein Halogenid und  
 x die Wertigkeit des Metalles D  
 ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- eine schmelzflüssige  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung der oben angegebenen Definition, ein Metall (D) und ein Alkalimetallhalogenid der Formel  $MHal$ , worin M und Hal in  $MHal$  die oben angegebene Bedeutung haben und das gleiche Alkalimetall bzw. Halogenid wie in  $MDHal_{x+1}$  sind, aufeinander einwirken läßt,

- die  $MDHal_{x+1}$ -Verbindung von einem schmelzflüssigen Alkalimetall, welches dasselbe Alkalimetall wie in  $MDHal_{x+1}$  und  $MHal$  ist, mit Hilfe eines Separators trennt, der sich sowohl mit dem schmelzflüssigen  $MDHal_{x+1}$  als auch dem schmelzflüssigen Alkalimetall im Kontakt befindet und einen festen Leiter von Ionen dieses Alkalime-

talls oder ein Mikromolekularsieb, das dieses Alkalimetall darin absorbiert enthält, aufweist, und  
 + ein ausreichendes elektrisches Potential über die elektrolytische Zelle D/MHal/MDHal<sub>x+1</sub>//Separator//Alkalimetall anlegt zur Bewirkung des Ablaufs der folgenden Reaktionen:



wobei das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall durch den Separator und in das schmelzflüssige Alkalimetall wandert und das elektrische Potential ein in solcher Weise eingerichtetes Gleichstrompotential ist, daß Elektronen über einen externen Stromkreis in das schmelzflüssige Alkalimetall eingeleitet werden.

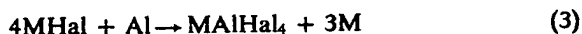
Es verdient hervorgehoben zu werden, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das elektrische Potential tatsächlich den Ablauf der elektrochemischen Reaktion (1) bewirkt und sich die chemische Reaktion (2) automatisch anschließt, sobald das DHal<sub>x</sub> gemäß Reaktion (1) gebildet ist.

Die auf diese Weise erzeugte MDHal<sub>x+1</sub>-Verbindung ist typischerweise als ein Elektrolyt in einer elektrochemischen Zelle verwendbar.

Beim Metall D kann es sich um Aluminium (in welchem Falle x3 bedeutet) oder Zink (in welchem Falle x2 bedeutet) handeln, wobei der Separator ein fester Leiter von Alkalimetallionen, z. B. ein fester Leiter von Natriumionen, wie Beta-Aluminiumoxid oder Nasicon ist, so daß das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall durch den Separator in Ionenform wandert und zur metallischen Form entladen wird, wenn es aus dem Separator in das schmelzflüssige Alkalimetall freigesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei dem Separator um ein Mikromolekularsieb, wie ein Tectosilicat, z. B. einen Feldspat, eine feldspatähnliche Verbindung oder um Zeolith handeln. In diesem Falle kann das in Reaktion (1) gebildete Alkalimetall durch den Separator in ionischer Form oder metallischer Form wandern unter Freisetzung in metallischer Form aus dem Separator in das schmelzflüssige Alkalimetall.

Das Metall kann insbesondere Aluminium sein, wobei dann das Verfahren dementsprechend den Verbrauch der Aluminium- und Alkalimetallhalogenid-Ausgangsmaterialien und die Bildung von zusätzlichem MAIHal<sub>4</sub> auf einer Seite des Separators und die Bildung von zusätzlichem Alkalimetall auf der anderen Seite des Separators umfaßt. Gemäß dem durch die Reaktionsgleichungen (1) und (2) wiedergegebenen Reaktionsschema werden für jedes Mol verbrauchtes Aluminium 4 Mol MHal verbraucht unter Bildung von 1 Mol MAIHal<sub>4</sub> und 3 Mol Alkalimetall gemäß der Gesamtreaktion



Das erfindungsgemäße Verfahren kann chargenweise oder vorzugsweise kontinuierlich oder zumindest halbkontinuierlich durchgeführt werden, wobei Aluminium und MHal kontinuierlich oder intermittierend in stöchiometrischen Mengen zu dem MAIHal<sub>4</sub> auf einer Seite des Separators zugegeben werden und MAIHal<sub>4</sub> bei dessen Bildung von dieser Seite des Separators kontinuierlich oder intermittierend abgezogen wird, und Alkali-

metall bei dessen Bildung von der anderen Seite des Separators kontinuierlich oder intermittierend abgezogen wird.

Obwohl es theoretisch möglich ist, die Reaktionen ohne Vorliegen von schmelzflüssigem Alkalimetall auf der dem MAIHal<sub>4</sub> gegenüberliegenden Seite des Separators zu starten, können Probleme auftreten, wenn es gilt, Elektrone zu veranlassen, daß sie auf diese Seite des Separators gelangen. Es erweist sich daher als zweckmäßig, die Reaktionen mit einer Startmenge von schmelzflüssigem Alkalimetall auf dieser Seite des Separators zur Benetzung des Separators in Gang zu setzen, um den Separator zu benetzen und, soweit wie möglich, eine gleichmäßige Stromdichte durch den Separator sicherzustellen. Andererseits wird eine gewisse Menge von schmelzflüssigem MAIHal<sub>4</sub> immer benötigt, um den Separator mit dem Aluminium- und Alkalimetallhalogenid-Ausgangsmaterialien die bei Beginn der Reaktionen vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen vorliegen, zu benetzen.

Die Reaktionen werden bei einer Temperatur durchgeführt, bei der sowohl das MAIHal<sub>4</sub> als auch das Alkalimetall aufgeschmolzen sind, wobei die Temperatur vorzugsweise angemessen, jedoch nicht übermäßig oberhalb von deren Schmelzpunkten liegt, und wobei das Alkalimetallhalogenid und das Aluminium typischerweise in fester Form vorliegen. Das Alkalimetallhalogenid kann in mehr oder weniger fein verteilter Teilchenform vorliegen, doch liegt das Aluminium zweckmäßigerweise als eine einheitliche Masse vor, so daß es als ein Endpol für den externen Stromkreis wirken kann. Für das andere Ende des externen Stromkreises kann ein Endpol aus rostfreiem Stahl oder Aluminium vorgesehen sein, der sich in das schmelzflüssige Alkalimetall erstreckt.

Anders ausgedrückt wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer Alkalimetall-aluminiumhalogenidverbindung der oben definierten Formel MAIHal<sub>4</sub> und von Alkalimetall geschaffen, bei dem eine elektrolytische Zelle betrieben wird, die dieses MAIHal<sub>4</sub> in aufgeschmolzener Form aufweist, das von einem schmelzflüssigen Alkalimetall, bei dem es sich um das gleiche Alkalimetall wie im MAIHal<sub>4</sub> handelt, durch einen Separator getrennt ist, der sowohl mit diesem schmelzflüssigen MAIHal<sub>4</sub> und dem schmelzflüssigen Alkalimetall in Kontakt steht und einen festen Leiter von Ionen dieses Alkalimetalls umfaßt oder ein Mikromolekularsieb, das dieses Alkalimetall darin sorbiert enthält, umfaßt, wobei Elektronen aus dem externen Stromkreis der elektrolytischen Zelle in das schmelzflüssige Alkalimetall eingeleitet werden zur Bewirkung der oben angegebenen Reaktionen (1) und (2).

Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Verbindung um Natriumaluminiumchlorid der Formel NaAlCl<sub>4</sub>, das Alkalimetallhalogenid ist Natriumchlorid, das schmelzflüssige Alkalimetall besteht aus Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid, wobei die Zelle bei einer Temperatur betrieben wird, die zum Aufschmelzen des NaAlCl<sub>4</sub> ausreicht, z. B. mindestens 165°C beträgt, und das durch den externen Stromkreis angelegte elektrische Potential oberhalb des Bildungspotentials von AlCl<sub>3</sub> gemäß obiger Reaktion (1) liegt, z. B. mindestens 1,8 Volt beträgt. Bei dieser Ausführungsform kann der im Kontakt mit dem NaAlCl<sub>4</sub> befindliche Pol des externen Stromkreises ein verbrauchbarer Aluminiumstab oder eine entsprechende Stange sein, der andere Pol kann ein Stab aus rostfreiem Stahl oder Aluminium sein,

und Natriumchlorid in Teilchenform kann zu dem in  $\text{NaAlCl}_4$  mit der Durchschnittsrate, mit der es verbraucht wird, zugesetzt werden, wobei der Aluminiumstab ersetzt wird, wenn sich dies als notwendig erweist. Das schmelzflüssige Natrium wird, sowie es gebildet wird, abgelassen und ebenso das erzeugte  $\text{NaAlCl}_4$ , zweckmäßigerweise durch einen porösen Filter, wobei der Filter und die Größe der angewandten  $\text{NaCl}$ -Partikel so gewählt sind, daß die Partikel oder zumindest unerwünscht große Partikel den Filter nicht passieren.

Das ursprünglich zu Beginn der Reaktion vorliegende  $\text{NaAlCl}_4$  kann praktisch mit der stöchiometrischen Formel übereinstimmen, d. h. daß es ein äquimolares Gemisch aus  $\text{NaCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  darstellt, wodurch sichergestellt wird, daß das angewandte  $\text{NaCl}$  darin praktisch unlöslich ist. Selbst wenn jedoch das Ausgangs- $\text{NaAlCl}_4$  reich an  $\text{AlCl}_3$  ist, wird nur etwas von dem  $\text{NaCl}$ -Ausgangsmaterial darin aufgenommen, bis stöchiometrische Anteile erreicht sind. Danach stellen die Reaktionen (1) und (2) sicher, daß diese stöchiometrischen Anteile erhalten bleiben.

Obwohl die Reaktionen (1) und (2) in einer einzigen Zone oder Kammer ablaufen können, können sie physikalisch getrennt werden, so daß sie in separaten Zonen oder Kammern stattfinden. Die Erfindung kann somit die Verfahrensstufen umfassen, das  $\text{AlHal}_3$  als eine Lösung in  $\text{MAIHal}_4$  aus einer ersten Zone, wo es gemäß Reaktion (1) gebildet wird, in eine das  $\text{MHal}$  enthaltende zweite Zone zu zirkulieren, wo es mit dem  $\text{MHal}$  gemäß Reaktion (2) reagiert unter Bildung des  $\text{MAIHal}_4$ , und das  $\text{MAIHal}_4$  zurück in die erste Zone zu recyclieren. Diese Verfahrensweise kann den Vorteil bringen, daß das fließende  $\text{MAIHal}_4$  die  $\text{Al}$ - und Separatoroberflächen in dieser ersten Zone spülen kann unter Verhinderung einer dort erfolgenden Bildung von  $\text{AlHal}_3$ , die möglicherweise zu einem unerwünschten Konzentrationsgradienten führen kann, der den inneren Widerstand der elektrolytischen Zelle beeinflussen kann, und insbesondere hat diese Verfahrensweise den Vorteil, daß eine mögliche Vergiftung des Separators durch ggf. erzeugtes  $\text{AlHal}_3$  verhindert oder vermindert wird.

Die Erfindung wird durch die beigelegte Zeichnung näher erläutert, in der darstellen:

**Fig. 1** eine schematische Querschnitt-Seitenansicht einer elektrolytischen Testzelle, die erfindungsgemäß betrieben werden kann,

**Fig. 2** eine ähnliche Ansicht einer etwas komplizierteren Zelle, die erfindungsgemäß betrieben werden kann,

**Fig. 3** eine ähnliche Ansicht einer Batterie von Zellen, die erfindungsgemäß betrieben werden kann,

**Fig. 4** eine Querschnitts-Draufsicht in Richtung der Linie IV-IV in **Fig. 3**,

**Fig. 5** eine schaubildliche Ansicht einer anderen Zelle gemäß der Erfindung, und

**Fig. 6** eine schematische Querschnitt-Seitenansicht eines Reaktors, der einen Teil der Zelle gemäß **Fig. 5** bildet.

In **Fig. 1** der Zeichnung bezeichnet das Bezugszeichen 10 ganz allgemein eine elektrolytische Zelle, die ein zylindrisches Stahlgehäuse 12 aufweist, in welchem konzentrisch eine Beta-Aluminiumoxidröhre 14 untergebracht ist, wobei die oberen Enden des Gehäuses und der Röhre durch eine elektrisch isolierende Dichtung 16 abgedichtet sind.

Das Innere der Röhre 14 ist gefüllt mit schmelzflüssigem Natrium 18 dargestellt. Das Gehäuse 12 außerhalb der Röhre 14 ist bis zum Niveau 20 teilweise gefüllt mit schmelzflüssigem  $\text{NaAlCl}_4$ , das mit 22 bezeichnet ist,

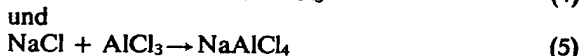
dargestellt, und es wird gezeigt, daß es mit einem Natriumchlorid-Einlaß 24 versehen ist.

Ein verbrauchbarer Aluminiumstab 26 ist gezeigt, der sich nach unten durch die Dichtung 16 in das  $\text{NaAlCl}_4$  22 erstreckt und an das positive Ende 28 eines externen elektrischen Stromkreises angeschlossen ist. Eine Stange 30 aus rostfreiem Stahl ist gezeigt, die sich indessen nach unten durch die Dichtung 16 in das schmelzflüssige Natrium 18 erstreckt und an das negative Ende 32 des externen Stromkreises angeschlossen ist.

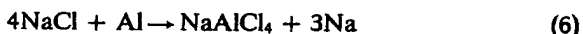
Ein poröser Filter 34 wird gezeigt, der sich über das Gehäuse 12 im Abstand unterhalb der Röhre 14 und dem Stab 26 erstreckt. Unterhalb dem Filter 34 weist das Gehäuse eine Auslaßleitung 36 auf, die so ausgestaltet ist, daß sie einen Überlauf von  $\text{NaAlCl}_4$  aus dem Gehäuse durch den Filter 34 gewährleistet, während das Niveau 20 des schmelzflüssigen  $\text{NaAlCl}_4$  22 in dem Gehäuse auf der Höhe gehalten wird, wo der Einlaß 24 in das Gehäuse 12 mündet. Das Innere der Röhre 14 ist demgegenüber mit einer Natrium-Abflußleitung 38 versehen, die sich nach oben durch die Dichtung 16 erstreckt und so ausgestaltet ist, daß sie den Überlauf von schmelzflüssigem Natrium 18 aus der Röhre 14 ermöglicht, während die Röhre voll mit Natrium gefüllt gehalten wird.

Teilchenförmiges Natriumchlorid, dessen minimale Partikelgröße so gewählt ist, daß es vom Passieren durch den Filter 34 leicht abgehalten werden kann, wird in das  $\text{NaAlCl}_4$  durch den Einlaß 24 eingespeist. Ein elektrisches Potential von etwa 1,8 Vol wird sodann an den Stab 26 und die Stange 30 vom externen elektrischen Stromkreis angelegt, so daß der Stab 26 und die Stange 30 als der positive bzw. negative Pol des Stromkreises und der Zelle 10 wirken.

In der Zelle bewirkt das elektrische Potential, daß die folgenden Reaktionen (in Übereinstimmung mit den allgemeinen Reaktionen (1), (2) und (3)) stattfinden, nämlich:



d. h. die Gesamtreaktion:



wobei das  $\text{NaAlCl}_4$  in dem Gehäuse 12 außerhalb der Röhre 14 gebildet wird und das Na durch die Röhre 14 in Ionenform wandert und in das Innere der Röhre 14 als Natriummetall entladen wird. Für jedes Mol verbrauchtes Al wird ein Mol  $\text{NaAlCl}_4$  erzeugt zusammen mit 3 Mol Na, während 4 Mol  $\text{NaCl}$  gleichzeitig verbraucht werden.

Die Rate der  $\text{NaAlCl}_4$ -Produktion hängt im wesentlichen vom inneren Widerstand der Zelle ab unter der Annahme einer unbeschränkten Stromzufuhr und einer unbeschränkten Beschickung mit  $\text{NaCl}$ , wobei  $\text{NaCl}$ , wie bei 40 gezeigt, über den Einlaß 24 bei Bedarf zugegeben wird, und wobei der Stab 26 verbraucht wird. Üblicherweise wird der inneren Widerstand der Zelle gesteuert durch die Betriebstemperatur, die Größe (den Rauminhalt) der Röhre 14 und deren Dicke, und je größer die Röhre ist, umso geringer ist der innere Widerstand, und je dünner die Röhre ist, umso geringer ist der innere Widerstand.

Das gebildete  $\text{NaAlCl}_4$  fließt mehr oder weniger kontinuierlich aus dem Gehäuse 12 außerhalb der Röhre 14

und durch die Leitung 36 ab, und das gebildete Na fließt mehr oder weniger kontinuierlich aus der Röhre 14 über die Leitung 38 ab, wobei NaCl 40 über den Einlaß 24 kontinuierlich oder intermittierend nach Bedarf zugegeben und der Stab 26 erforderlichenfalls ersetzt wird. Das erzeugte  $\text{NaAlCl}_4$  wird so, daß es praktisch frei von NaCl ist, durch den Filter 34 filtriert, bei dem es sich um einen Mikroporenfilter handelt.

In Fig. 2 werden die gleichen Bezugszeichen für die gleichen Vorrichtungsteile verwendet wie in Fig. 1, wenn nichts anders angegeben ist. In Fig. 2 wird mit 42 ganz allgemein eine elektrolytische Zelle zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bezeichnet, die in bestimmten Beziehungen von der Zelle 10 gemäß Fig. 1 etwas verschieden ist.

Während insbesondere in Fig. 1 das Natriumchlorid 40 und das Aluminium 26 in einer gemeinsamen Kammer untergebracht sind, in der beide Reaktionen (4) und (5) ablaufen, wird in Fig. 2 eine Anordnung gezeigt, wonach die obigen Reaktionen (4) und (5) in separaten Kammer stattfinden.

In Fig. 2 besteht das gezeigte Gehäuse 12 aus weichem Flußstahl, was auch für das (nicht gezeigte, jedoch dem Stromabnehmer 30 der Fig. 1 äquivalente) Natriumanodenmaterial gilt, an das der Pol 32 angeschlossen ist. Die dargestellte Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 weist eine darin konzentrisch untergebrachte Innenröhre 44 aus weichem Flußstahl auf, an deren Oberteil sich ein Gasraum 46 befindet, der ein inertes Gas wie Stickstoff enthält und der über ein Rohr 48 mit einem Druckmesser 50 verbunden ist. Der Gasraum 46 und der Druckmesser 50 sind vorgesehen, um die Überwachung von unerwünschten Druckanstiegen in der Beta-Aluminium-Röhre 14 zu ermöglichen. Die gezeigte Leitung 38 führt zu einem Natrium-Aufbewahrungs- oder -sammelbehälter 52 für erfindungsgemäß erzeugtes Natrium.

Andere, im Vergleich zu Fig. 1 vorliegende Detailänderungen umfassen die Ausgestaltung des Aluminiums 26 in Form einer konzentrischen zylindrischen Auskleidung für das Gehäuse 12, welches ebenfalls zylindrisch ist, und separate, elektrisch isolierende Dichtungen 16.1 und 16.2 für die Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 bzw. das Gehäuse 12.

Der Hauptunterschied in Fig. 2 im Vergleich zur Fig. 1 liegt jedoch darin, daß das Natriumchlorid 40 in einer durch ein Gehäuse 54 umschlossenen separaten Kammer vorgesehen ist, zu der die Leitung 36 für das  $\text{NaAlCl}_4$ -Verfahrensprodukt führt, wobei sich der Filter 34, falls ein solcher vorgesehen ist, am Auslaß dieses Gehäuses 54 befindet. Die Leitung 36 weist stromabwärts vom Gehäuse 54 ein Abzweigrohr 56 auf, das über eine geeignete Pumpe 58 in das Innere des Gehäuses 12 führt, und die Leitung 36 führt ggf. zu einem Vorratsbehälter 60 für  $\text{NaAlCl}_4$ -Produkt.

Beim Betrieb erfolgt die Reaktion (4) im Gehäuse 12, wobei  $\text{AlCl}_3$  benachbart zum Aluminium 26 erzeugt wird. Recyclisiertes  $\text{NaAlCl}_4$ , das am Boden des Gehäuses 12 eingespeist wird, zirkuliert durch das Gehäuse 12, spült die Oberflächen der Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 und des Aluminiums 26, und verläßt das Gehäuse 12 über Leitung 36, die zum Gehäuse 54 führt. Das das Gehäuse 12 über die Leitung 36 verlassende  $\text{NaAlCl}_4$  enthält  $\text{AlCl}_3$ , das sich benachbart zur Oberfläche des Aluminium 26 gebildet und in dem im Gehäuse 12 befindlichen  $\text{NaAlCl}_4$  leicht gelöst hat, und demzufolge wird dieses  $\text{NaAlCl}_4$  im Sinne einer Lewis-Säure mit Säure angereichert. Dieses  $\text{AlCl}_3$ -säurereiche  $\text{NaAlCl}_4$  gelangt in das Gehäuse 54, wo die obige Reaktion (5)

erfolgt. Das im Gehäuse 54 befindliche NaCl existiert als ein Festbett von NaCl-Partikeln, und seine Größe zusammen mit der Partikelgröße des NaCl, der Fließrate von  $\text{NaAlCl}_4$  durch das Gehäuse 54 und die Temperatur des  $\text{NaAlCl}_4$  im Gehäuse 54 werden in Kombination miteinander so gewählt, daß die vom Boden des Gehäuses 54 austretende Flüssigkeit praktisch reines  $\text{NaAlCl}_4$  ist, das in Bezug auf NaCl gesättigt und gewünschtenfalls durch den Filter 34 filtriert ist. Praktisch reines  $\text{NaAlCl}_4$ , das ein äquimolares Gemisch aus NaCl und  $\text{AlCl}_3$  umfaßt, wird auf diese Weise über die Leitung 56 und die Pumpe 58 recycelt, wobei ein Überschuß an Produkt- $\text{NaAlCl}_4$  durch die Leitung 36 zum  $\text{NaAlCl}_4$ -Sammelbehälter 60 fließt.

Ein Merkmal der in Fig. 2 gezeigten Anordnung besteht darin, daß recyceliertes  $\text{NaAlCl}_4$  veranlaßt wird, durch das Gehäuse 12 zu fließen und dabei gebildetes  $\text{AlCl}_3$  von der Oberfläche des Aluminiums 26 wegzuspülen, wodurch die Ansammlung von  $\text{AlCl}_3$  zwischen diesem Aluminium 26 und dem Beta-Aluminiumoxid 14 verhindert wird, welche Bildungsreaktion möglicherweise zu einem unerwünschten Konzentrationsgradienten führt, der den inneren Widerstand der Zelle beeinflussen kann, und insbesondere wird die Oberfläche der Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 gespült, wodurch die mögliche Vergiftung des Beta-Aluminiumoxids durch gebildetes  $\text{AlCl}_3$  vermindert oder verhindert wird.

Die Röhre 44 aus weichem Flußstahl in der Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 ist an ihrem oberen Ende an die Dichtung 16.1 abisoliert und hat nur die Funktion, den Gasraum 46 zu schaffen, der durch das Rohr 48 zum Druckmesser 50 führt. Die Anzeige des Druckmessers kann erkennen lassen, ob und wann ein unerwünscht hoher Druck im Inneren der Beta-Aluminiumoxid-Röhre 14 aufgebaut wurde, so daß Maßnahmen ergriffen werden können, um ein Brechen dieser Beta-Aluminiumoxid-Röhre durch diesen Druck zu verhindern.

In den nunmehr beschriebenen Fig. 3 und 4 werden wiederum die gleichen Bezugszeichen für die gleichen Bauteile wie in den Fig. 1 und 2 verwendet, wenn nichts anderes angegeben ist. In den Fig. 3 und 4 wird eine "Batterie" von elektrolytischen Zellen des durch die Fig. 1 und 2 veranschaulichten Typs gezeigt, die ganz allgemein mit 62 bezeichnet ist. In dieser Batterie ist eine Vielzahl von Beta-Aluminiumoxid-Röhren 14 ersichtlich, die in einer rechtwinkligen Anordnung von vier Reihen von jeweils drei Röhren vorliegen und in einem gemeinsamen Gehäuse 12 untergebracht sind, wobei jede Röhre 14 ihre eigene Dichtung 16.1 aufweist und das Gehäuse 12 eine einzige Dichtung 16.2 hat. Jede der Röhren 14 besitzt eine Abflußleitung 38.1 für Natrium durch deren Dichtung 16.1 und die Rohre 38.1 führen in der Art einer Sammelleitung in ein gemeinsames Abflußrohr 38.2, das zum Natrium-Sammelbehälter 52 führt.

Im Gehäuse 12 ist das Aluminium 26 in Form von Aluminiumscheiben oder -platten vorgesehen, welche die Röhren 14 in Dreiergruppen voneinander trennen, wie aus Fig. 4 ersichtlich, so daß sich vertikale Platten 26 an einander gegenüberliegenden Seiten jeder der Röhren 14 befinden. Die Platten 26 sind parallel zu den Stirnwänden des Gehäuses 12 angeordnet und haben obere und untere Kanten, die sich im Abstand vom Oberteil und dem Boden des Gehäuses befinden. Die Platten 26 sind reihenförmig im Abstand voneinander längs der Längsrichtung des Gehäuses angeordnet und es befinden sich Platten 26 zwischen den Stirnwänden des Gehäuses 12 sowie den benachbarten Gruppen von

## Röhren 14.

Die Funktion der Anordnung gemäß Fig. 3 und 4 ist im wesentlichen ähnlich derjenigen der Fig. 2 und schmelzflüssiges  $\text{NaAlCl}_4$  tritt am Boden des Gehäuses 12 an einer zentral gelegenen Stelle ein und wird durch die Platten 26 verteilt, so daß es nach oben um die Röhren 14 zwischen den Platten 26 und damit über die Oberkanten der Platten 26 zum Auslaß durch die Dichtung 16.2 in die Leitung 36 strömt.

In den Fig. 5 und 6 wird mit dem Bezugszeichen 100 ganz allgemein eine elektrolytische Zelle bezeichnet, die in bestimmten Beziehungen der Elektrolytzelle der Fig. 2 etwas ähnlich ist.

Die Zelle 100 umfaßt einen Reaktor 110, einen Primärbehälter 170 und einen Sekundärbehälter 200, wobei der Reaktor und die Behälter, wie im folgenden ausführlicher beschrieben, miteinander verbunden sind.

Der Reaktor 110 weist ein zylindrisches Gehäuse 112 mit kreisförmigem Querschnitt auf, das mit einem Boden 114 und einem Deckel 116 versehen ist. Diese Bauteile können z. B. aus weichem Flußstahl bestehen. Das Gehäuse 112 bildet eine Kammer 120, die schmelzflüssiges  $\text{NaAlCl}_4$ , das mit 122 bezeichnet ist, enthält. Ein rohrförmiges Anschlußstück 124 führt vom Boden 114 weg zum Abziehen von  $\text{NaAlCl}_4$  aus der Kammer 120, während ein rohrförmiges Anschlußstück 126 in den Deckel 116 hineinreicht zur Rückführung von  $\text{NaAlCl}_4$  und  $\text{NaCl}$  in die Kammer 120. Die Zuführungspunkte der Anschlußstücke 124, 126 sind, beim Betrachten des Reaktors 110 in Draufsicht, um  $180^\circ$  voneinander versetzt, d. h. sie liegen einander diametral gegenüber. Ein verbrauchbarer Aluminiumstab 118 erstreckt sich in abgedichteter Form durch den Deckel 116 in die Kammer 120 und der Stab ist an den positiven Pol eines (nicht gezeigten) externen elektrischen Gleichstrom-Stromkreises angeschlossen.

Der Reaktor 110 weist ferner eine kreisförmige zylindrische Beta-Aluminiumoxid-Separatorröhre 130 auf, deren abgeschlossenes Ende sich bei 132 befindet. Die Röhre 130 bildet eine Kammer 135. Eine ersetzbare Auskleidung oder Hülle 133, z. B. ein Filz oder Blatt aus keramischem oder ähnlichem porösen Material, ist um die Außenseite der Röhre 130 vorgesehen, die ggf. mit  $\text{NaCl}$ -Pulver imprägniert ist, um sie gegen  $\text{AlCl}_3$ -Vergiftung zu schützen.

Statt dessen oder zusätzlich kann ein anderes Schutzmaterial, z. B.  $\text{NaCl}$ , benachbart zum Separator angebracht werden. Der physikalische Abstand der Anschlußstücke 124, 126 trägt ebenfalls dazu bei, die  $\text{AlCl}_3$ -Vergiftung des Separators 130 minimal zu halten. Der Aluminiumstab 118 kann gewünschtenfalls für den gleichen Zweck ebenfalls ersetzt werden durch eine um den Separator 130 angebrachte Aluminiumumkleidung.

Das andere oder obere Ende 134 der Röhre erstreckt sich unter Vorliegen von Seitenspielraum durch eine zentrale Öffnung im Deckel 116 und eine Muffe 136, die nach außen aus dem Deckel 116 rund um die Zentralöffnung herausragt. Das Röhrenende 134 ist, z. B. durch Verschmelzen mit Glas, an einen Alpha-Aluminiumoxid-Isoliererring 138 angeschlossen, der auf einem abgestuften Teil 140 der Muffe 136 aufsitzt, wobei sich ein O-Ring 142 in einer ringförmigen Vertiefung im abgestuften Teil 140 unter Bewirkung einer Abdichtung zwischen dem Ring 138 und dem abgestuften Teil 140 befindet.

Ein Einsatz oder Pfropfen 145, z. B. aus Stahl oder Al, befindet sich innerhalb der Röhre 130. Die Ausgestaltung des Einsatzes entspricht derjenigen der Röhre 130,

so daß die Kammer 135 in Form eines ringförmigen Spalts oder Zwischenraums zwischen dem Einsatz 145 und der Röhre 130 vorliegt. Ein sich axial erstreckender Aufsatzteil 146 ragt nach oben aus dem Einsatz 145 hervor und ist in abgedichteter Form mit einer Muffe 148 verbunden. Ein Umfangsflansch oder eine Ringscheibe 150 erstreckt sich radial nach auswärts von der Muffe 148 und ist mit einer ringförmigen Vertiefung 152 versehen, in der ein O-Ring 154 untergebracht ist. Der Ring 154 befindet sich somit in abdichtender Form zwischen der Scheibe 150 und dem Ring 138. Elektrisch isolierendes Material 153 ist zwischen dem Ring 138 und einem Teil 137 der Muffe 136, zwischen dem Außenumfang der Scheibe 150 und dem Teil 137, sowie oberhalb der Scheibe 150 vorgesehen.

Eine Scheibe 156 schließt das obere Ende der Muffe 148 ab, wobei eine kreisförmige Scheibe 158 oberhalb des Flansches oder der Scheibe 150 angeordnet ist, so daß das Isoliermaterial 153 sandwichartig zwischen den Scheiben 150, 158 liegt. Der Außenumfang der Scheibe 158 ist an dem Bauteil 137 befestigt.

Der Aufsatzteil 146 ist mit einem axialen Na-Abzugsdurchlaß versehen, an den eine Leitung 160, z. B. aus TEFLON (Handelsname) angepaßt ist. Diametral einander gegenüberliegende radiale Durchlässe 162 führen von der Kammer 135 zu dem axialen Durchlaß im Aufsatzteil.

Ein Aluminium-Stromabnehmer 163 für die Kammer 135 ist auf der Scheibe 150 montiert und ragt mit Spielraum durch eine Öffnung in der Scheibe 158, so daß er sich nicht in elektrischem Kontakt mit der Scheibe 158 befindet.

Der Primärbehälter 170 besteht aus Glas und weist einen konischen Boden 172 auf. Heizvorrichtungen 174 sind um den Behälter 170 vorgesehen, wobei eine flexible Leitung 125, die aus flexiblem TEFLON bestehen kann, vom Reaktoranschluß 124 in den Boden des Behälters 170 über eine Glasverbindung 176 führt. Die Leitung 125 ist mit einer positiven Verdrängungspumpe 178 ausgestattet. Glaswolle 180 befindet sich am Boden des Behälters 170. Ein thermoelektrisches Element 181 ist im Behälter 170 untergebracht. Eine rohrförmige Glasverbindung 182 führt vom Behälter 170 nahe von dessen oberem Ende weg und ist an eine flexible TEFLON-Leitung 127 angeschlossen, die am Anschlußteil 126 befestigt ist. Eine Inertgas-, z. B. Argon-Rohrleitung 184 führt in den Kopfteil des Behälters 170, und ebenso eine mit einem Ventil 188 ausgestattete Leitung 186 und eine Argon-Rohrleitung 190. Die Leitung 186 kommt vom Boden eines  $\text{NaCl}$ -Vorratsgefäßes 192. Eine Leitung 194 führt vom Kopf des Behälters 170 zum Kopfteil des Gefäßes 192 und ist mit einem Ventil 196 und einer Paraffinfalle 198, die als eine Druckminderungseinrichtung wirkt, ausgestattet. Das verwendete  $\text{NaCl}$  sollte so rein wie möglich sein, z. B. frei von schädlichen Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder anderen Giften für Beta-Aluminiumoxid, die, wenn sie vorliegen, die Lebensdauer des Separators 130 verkürzen. Das  $\text{NaCl}$  sollte auch frei von Wasser gehalten werden. Wenn im  $\text{NaAlCl}_4$ -System Wasser vorliegt, was, wie die Praxis gezeigt hat, manchmal unvermeidlich ist, führt dies zur Bildung von  $\text{HCl}$  im  $\text{NaAlCl}_4$ . Das  $\text{NaAlCl}_4$  kann dann über Aluminium geleitet werden, das das darin enthaltene  $\text{HCl}$  gettert unter Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ , die verträgliche Substanzen sind. An der Anodenseite findet bisweilen ein unvermeidbarer Sauerstoffkontakt statt, weshalb ein Sauerstoffgetter im Natrium vorgesehen werden kann, z. B. Magnesium oder Titan.

Der Sekundärbehälter 200 besteht auch aus Glas und weist ebenfalls einen konischen Boden 202 auf und ist ebenfalls mit Heizvorrichtungen 204 und einem thermoelektrischen Element 206 ausgestattet.

Eine mit einem Ventil 209 versehene Leitung 208 führt vom Boden des Behälters 200 in ein abgedichtetes Sammelgefäß 210, das mit einer Argonspülung 230 ausgestattet ist. Im Gefäß 210 wird das  $\text{NaAlCl}_4$ -Produkt gesammelt. Eine Paraffinfalle 134 für das Argon ist mit dem Gefäß 210 mit Hilfe einer Strömungsleitung 132 verbunden. Ein Filter 212 ist in einem unteren Bereich des Behälters 200 unterhalb des Auslasses einer Leitung 214, die vom Kopf des Behälters 170 zum Kopf des Behälters 200 führt, vorgesehen. Eine Leitung 216 führt vom Kopf des Behälters 200 zu einer Paraffinfalle 218, die eine Druckminderungseinrichtung darstellt. Eine Argonleitung 213 führt in den Kopfteil des Behälters.

Die Leitung 160 führt in ein Gefäß 220, in dem Natrium in Paraffin gesammelt wird, wobei Paraffin, sobald sich das Gefäß 220 mit Natrium füllt, überfließt und in einem Gefäß 222 über eine Strömungsleitung 224, die vom Gefäß 220 kommt, gesammelt wird.

Eine Leitung 226 führt durch den Deckel 116 von der Kammer 120 zu einer Paraffinfalle 228, die eine Druckminderungseinrichtung bildet.

Beim Betrieb wird ein elektrisches Potential über den Stab 118 und den Stromabnehmer 163 angelegt. Im Reaktor 110 laufen die oben beschriebenen Reaktionen ab. In der Kammer 120 gebildetes  $\text{NaAlCl}_4$  wird über die Pumpe 178 abgezogen und in den Boden des Behälters 170 gepumpt, in dem es mit  $\text{NaCl}$  in Kontakt gelangt, das in den Behälter 170 aus dem Gefäß 192 eingespeist wird. Demzufolge findet im Behälter 170 die oben beschriebene Reaktion (5) statt. Praktisch reines  $\text{NaAlCl}_4$  gelangt somit in den Behälter 200 über die Strömungsleitung 214, wo es durch den Filter 212 filtriert wird, bevor es als ein Verfahrensprodukt in das Gefäß 210 abgezogen wird.

Praktisch reines  $\text{NaAlCl}_4$ , das ein äquimolares Gemisch aus  $\text{NaCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  darstellt, wird in die Kammer 120 des Reaktors 110 über die Leitungen 182, 127 recycelt.

In der Kammer 135 gebildetes Natrium gelangt als ein Verfahrensprodukt über die Leitung 160 in das Gefäß 220. Wahlweise kann das erzeugte Natrium sofort weiterverarbeitet werden, z. B. mit Wasser zur Herstellung von  $\text{NaOH}$  umgesetzt oder mit einem Lösungsmittel für das Natrium kontaktiert werden, oder dergleichen.

Offensichtlich weist die Zelle 100 verschiedene wünschenswerte Sicherheitsmerkmale auf, z. B. folgende:

- aufgrund der Anordnung der Pumpe 178 wird  $\text{NaAlCl}_4$  vom Reaktor abgezogen statt in diesen gepumpt zur Verminderung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Überdruck im Reaktor, wobei  $\text{NaAlCl}_4$  in den Reaktor praktisch nur unter Schwerkraft wieder eintritt;

- jeder Überdruck im Reaktor, z. B. aufgrund einer übermäßigen Pumprate oder beschleunigten chemischen Reaktion wird durch die Druckminderungseinrichtung 228 aufgehoben;

- das Spülen der Apparatur mit Inertgas (Argon) kann über die Spülleitungen 184, 190 und 213 sowie über die Druckminderungseinrichtungen 198, 218 erfolgen;

- die Glaswolle 180 vermindert die Wahrscheinlichkeit des Verstopfens der Verbindung 176 mit

$\text{NaCl}$ ;

- aufgrund des Einsatzteils 145 wird das Natriumvolumen im Reaktor 110 minimal gehalten; und gewünschtenfalls kann die Natriumseite der Röhre 130 mit einem Docht oder anderem Sicherheitsmedium ausgekleidet werden; und das Paraffinbad 220 wirkt als ein Rückschlagventil, wobei alle diese Merkmale die Menge an freigesetztem schmelzflüssigem Natrium und dessen Beweglichkeit vermindern, im Falle daß die Röhre 130 bricht.

Als Vorteil der Erfindung erweist es sich, daß beide verwendeten Rohmaterialien, d. h. Aluminium und Natriumchlorid, zu vernünftigen Preisen mit hohem Reinheitsgrad leicht verfügbar sind, so daß die Erfindung eine einfache und leicht durchführbare Methode schafft zur Herstellung von  $\text{NaAlCl}_4$  hohen Reinheitsgrads unter Erzeugung von Natrium, ebenfalls mit hohem Reinheitsgrad, als ein wertvolles Nebenprodukt.

Es verdient ebenfalls hervorgehoben zu werden, daß feste Leiter von Natriumionen, wie Nasicon und Beta-Aluminiumoxid, obwohl sie zur  $\text{NaAlCl}_4$ -Produktion oder selbst zur  $\text{NaAlHal}_4$ -Produktion geeignet sind, wegen einer möglichen Vergiftung des Feststoffelektrolyten nicht notwendigerweise geeignet sind zur  $\text{NaAlHal}_4$ -Produktion, wenn N eine andere Bedeutung als Natrium hat. Wenn N ein anderes Alkalimetall, z. B. Lithium oder Kalium, ist, sollte ein anderer geeigneter fester Leiter von Ionen des in Frage stehenden Alkalimetalls angewandt werden, oder ein Mikromolekularsieb-Separator, z. B. Zeolith, der das in Frage stehende Alkalimetall darin sorbiert enthält.

Schließlich sollte noch darauf hingewiesen werden, daß anzunehmen ist, daß die Vergiftung der Beta-Aluminiumoxid-Röhre 130 ein limitierender Faktor für die Lebensdauer der Zelle und des Reaktors darstellt. Außer den Giften in den Ausgangsmaterialien, die, wie oben erwähnt, vermieden werden sollten, wird angenommen, daß der Hauptfaktor, der zur Vergiftung der Röhre 130 tendiert,  $\text{AlCl}_3$  ist, das durch die obige Reaktion (4) gebildet wird. Die Zelle und der Reaktor gemäß den Fig. 5 und 6 umfassen daher eine Anzahl von Merkmalen, um die  $\text{AlCl}_3$ -Vergiftung der Röhre 130 zu bekämpfen.

$\text{AlCl}_3$  wird durch die Reaktion (4) nahe dem Stab 118 gebildet. Die Auskleidung oder Hülle 134 wirkt als eine Barriere gegen den Konzentrationsgradienten von  $\text{AlCl}_3$ , das diese Wanderung bewirkt, und die in der Hülle vorliegenden  $\text{NaCl}$ -Partikel bewirken eine Entfernung des  $\text{AlCl}_3$  durch Reaktion (5), bevor dieses die Hülle 134 erreicht. Die Hülle 134 wird daher periodisch ersetzt, bevor deren  $\text{NaCl}$ -Gehalt erschöpft ist. Außerdem ist die relative Lage der Röhre 130, des Stabes 118 und der Anschlüsse 124, 126 (wobei sich der Stab 118 mehr oder weniger zwischen der Röhre 130 und dem Anschluß 124 befindet) so gewählt, daß die Strömung von  $\text{NaAlCl}_4$  durch die Kammer in einer Richtung vorbei an der Röhre 130 zwischen der Röhre 130 und dem Stab 118 erfolgt, und in der Regel in der Richtung vom Stab 118 und weg von der Röhre 130 zum Anschluß 124. Dadurch wird  $\text{AlCl}_3$  von der Röhre 130 weg und in den Behälter 170 gespült, wo es aufgrund der Reaktion (5) gründlich mit  $\text{NaCl}$  umgesetzt wird in zu einem Fließbett führenden Mengen, wobei der Fluidisierträger Argon ist, das durch die Strömungsleitung 175 eingespeist wird. Wenn überhaupt, braucht nur wenig  $\text{AlCl}_3$  über den Anschluß 126 in das Gehäuse 112 gelangen und das aus dem Behälter 170 in das Gehäuse eintretende



NaAlCl<sub>4</sub> kann feine NaCl-Partikel herüberführen, die zur Bekämpfung der Wanderung von AlCl<sub>3</sub> vom Stab 118 zur Röhre 130 beitragen. Es verdient ferner Beachtung, daß irgendwelche mikroskopische NaCl-Partikel, die durch den Filter 212 in das Verfahrensprodukt 5 NaAlCl<sub>4</sub> eingebracht werden, für eine beabsichtigte Verwendung dieses Produktes als ein Elektrolyt nicht als eine darin vorliegende Verunreinigung anzusehen sind. Für andere Verwendungszwecke, bei denen sie als eine Verunreinigung anzusehen wären, sollte jedoch ein 10 NaCl-Entfernungsstufe vorgesehen werden, z. B. in Form eines Absetzgefäßes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



3718920

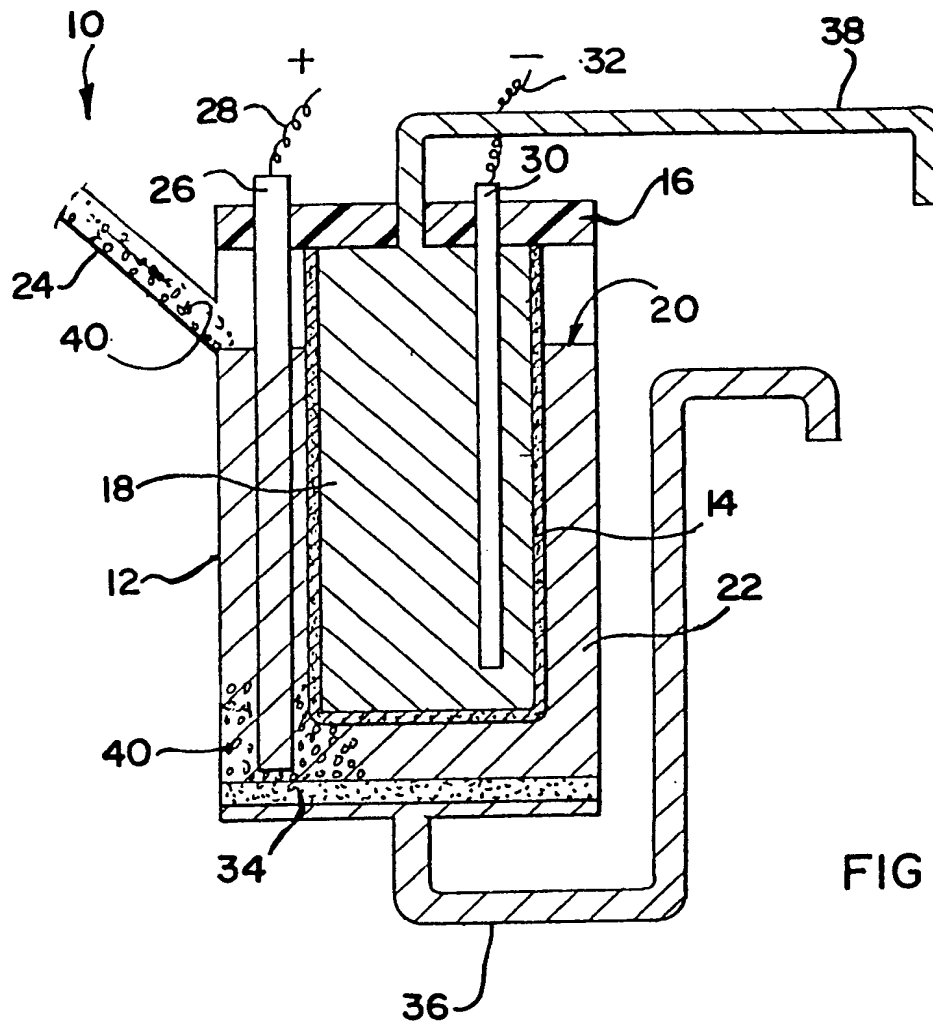


FIG 1

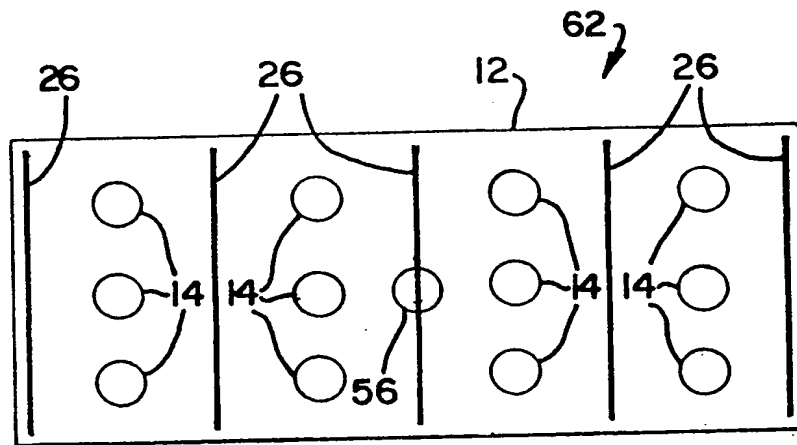


FIG 4

3718920

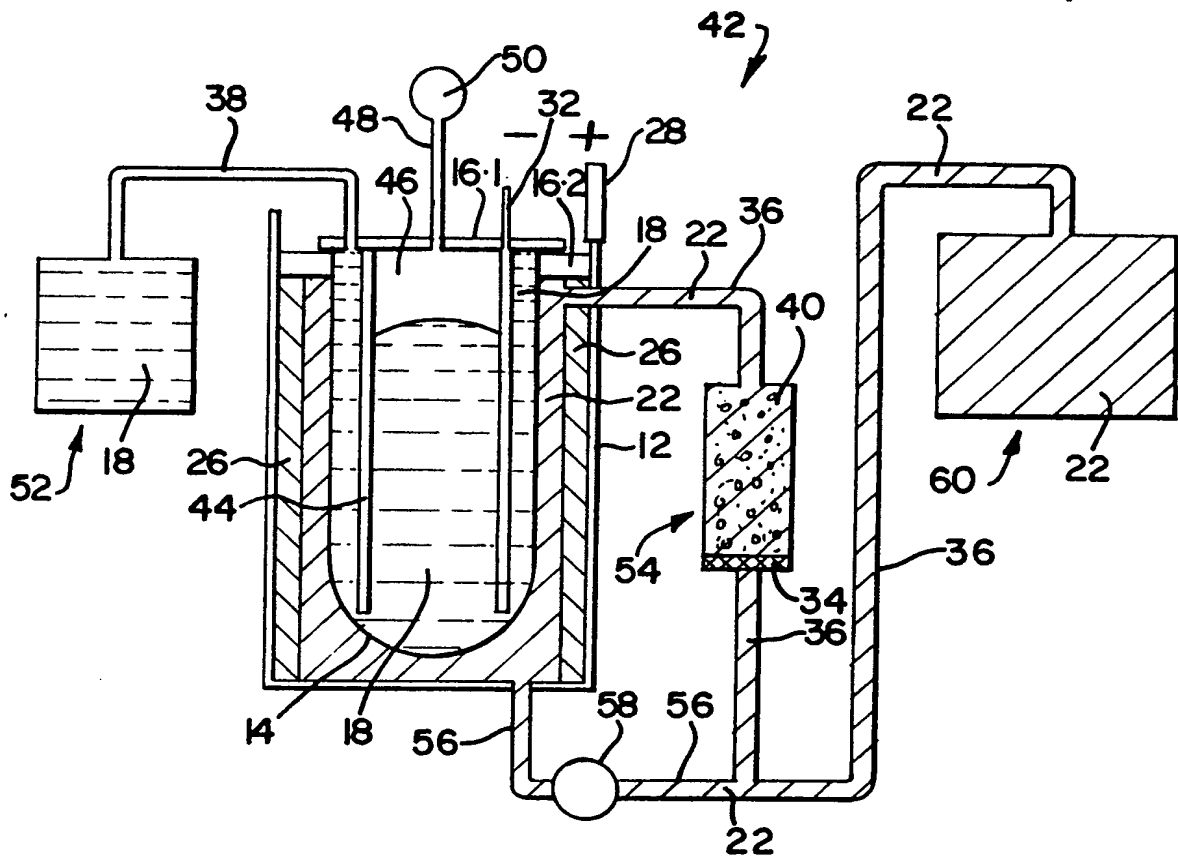


FIG 2

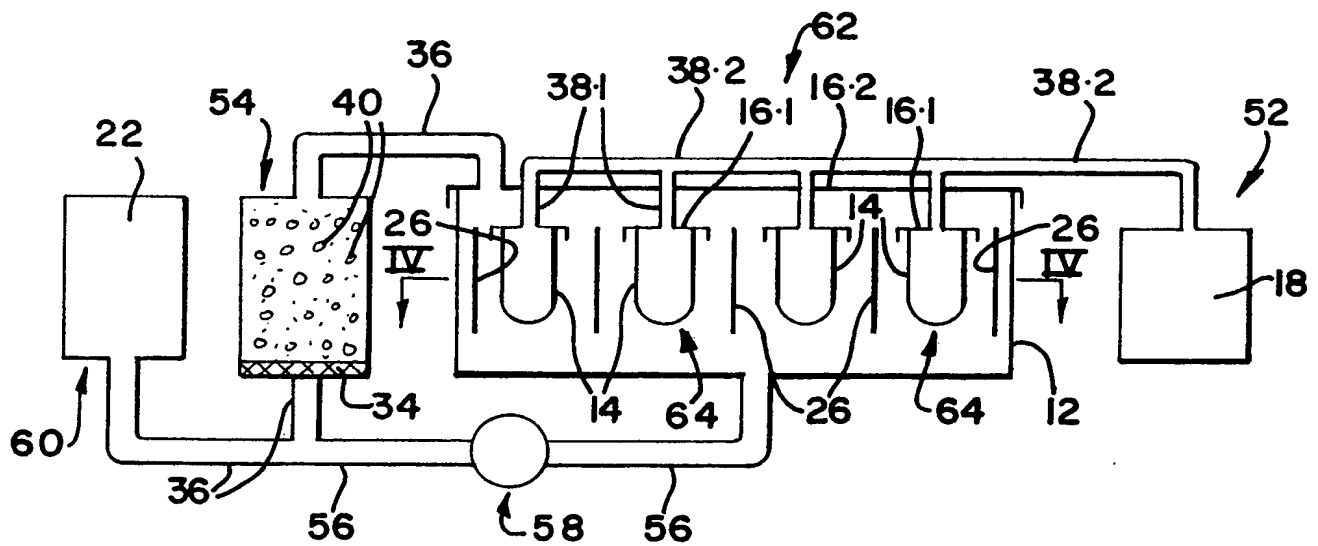


FIG 3

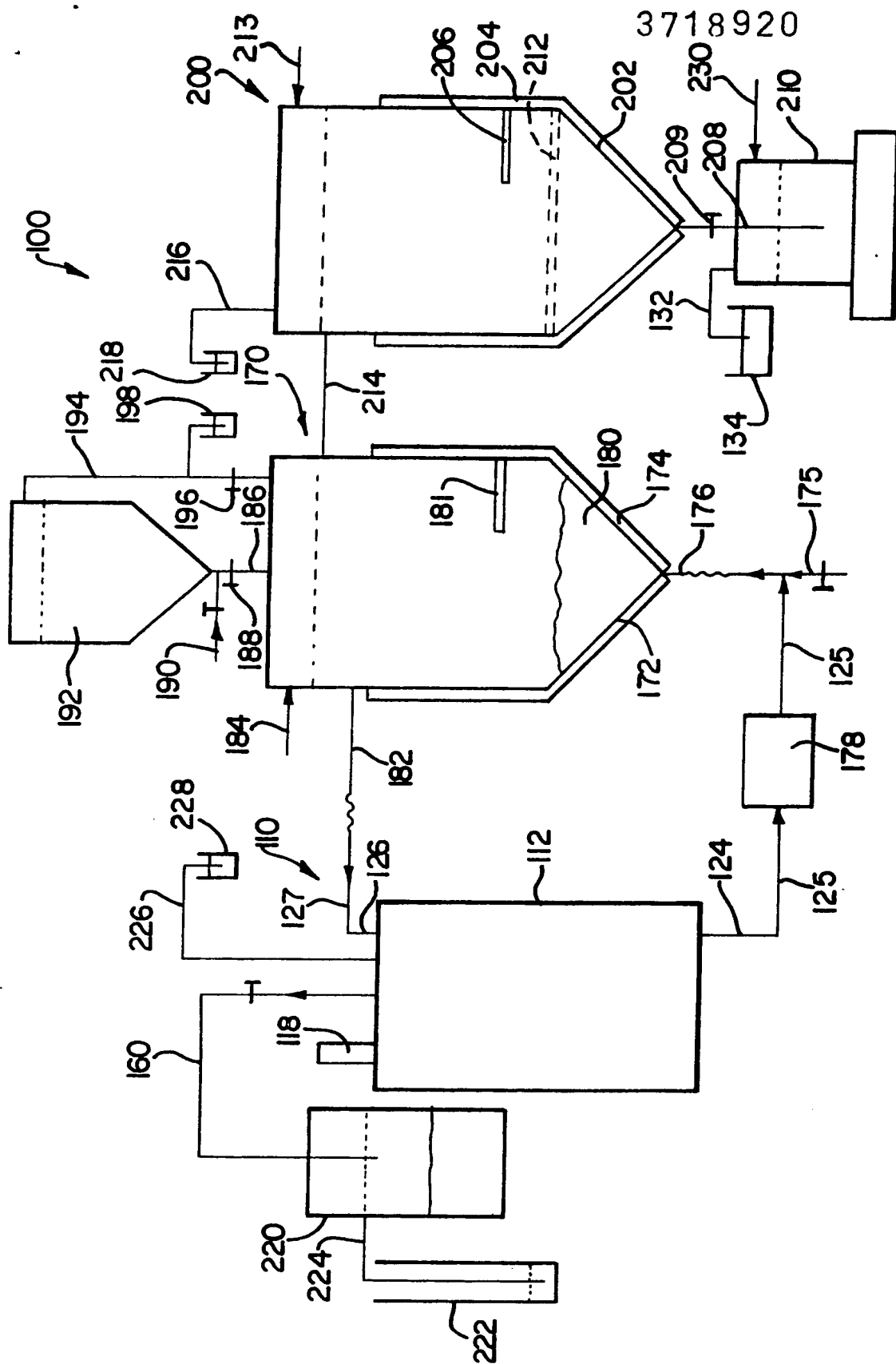


FIG 5

**CONCLUSIONS**

